

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **80100536.4**

(51) Int. Cl.³: **C 07 D 235/26**

(22) Anmeldetag: **04.02.80**

(30) Priorität: **10.02.79 DE 2905126**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.08.80 Patentblatt 80/17

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Mees, Bernhard, Dr.**
Gräfliche Strasse 31
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

(72) Erfinder: **Ribka, Joachim, Dr.**
Rügener Strasse 4
D-6050 Offenbach/Main(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrobenzimidazolon-(2).**

(57) Durch Nitrieren von Benzimidazolon-(2) mit Salpetersäure in Wasser bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C wird 5-Nitrobenzimidazolon-(2) in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten. In Folge der einheitlich verlaufenden Nitrierung kann die Mutterlauge nach Aufstärken für eine folgende Nitrierung herangezogen werden. Das Produkt dient als Ausgangsmaterial für die entsprechende Aminoverbindung, die als Diazokomponente sowie in Form der entsprechenden N-Acetoacetylverbindung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe verwendet wird.

EP 0 014 449 A2

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 79/F 022

Dr.KL/St

Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrobenzimidazolon-(2)

5-Nitrobenzimidazolon-(2) dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung der entsprechenden Aminoverbindung, die als Diazokomponente sowie in Form der entsprechenden N-Acetoacetylverbindung als Kupplungskomponente für Azofarbmittel, insbesondere Pigmente, verwendet wird.

Die Nitrierung von Benzimidazolon-(2) ist bereits bekannt. So ist in Zhur. Obshchei Khim. 27 (1957) 127-135 beschrieben, daß man Benzimidazolon in konzentrierter Schwefelsäure auflösen und unter heftigem Rühren mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und der etwa äquimolaren Menge an rauchender Salpetersäure bei 0°C umsetzen kann, wobei nach einer umständlichen Aufarbeitung 5-Nitrobenzimidazolon-(2) in einer Ausbeute von 68,5 % isoliert wird. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht mit der etwa dreifach molaren Menge an rauchender Salpetersäure jedoch 5,6-Dinitrobenzimidazolon-(2) in einer Rohausbeute von 94 %. Abgesehen von der aufwendigen Aufarbeitung ist bei diesem Verfahren somit von Nachteil, daß neben der erwünschten Mononitroverbindung auch höhere Nitroverbindungen schon bei tiefen Temperaturen erhalten werden.

Aus Monatshefte für Chemie 107 (1976) 1307-1310 ist es be-

kannt, Benzimidazolon in einer Mischung aus Acetanhydrid und Eisessig mit einer Nitriersuspension aus der etwa 4,5-fach molaren Menge an konzentrierter Salpetersäure, Eisessig und Harnstoff bei einer Temperatur bis zu 30°C umzusetzen. Hierbei wird 5-Nitrobenzimidazolon-(2) zwar in einer Ausbeute von 90,5 % erhalten, unbefriedigend ist jedoch der Einsatz des organischen Lösemittelgemisches, der hohe Überschuß an konzentrierter Salpetersäure und die damit verbundene aufwendige Aufarbeitung der anfallenden verdünnten Säuren. Wird bei 40°C nur mit konzentrierter Salpetersäure nitriert, dann wird die 5-Nitro- und die 5,6-Dinitroverbindung im Verhältnis von etwa 1:5 erhalten; bei 70°C wird nur noch die Dinitroverbindung isoliert.

Nach diesen bekannten Verfahren wurde also bei der Nitrierung von Benzimidazolon-(2) ein wasserbindendes Reaktionsmedium eingesetzt, nämlich entweder konzentrierte Schwefelsäure oder Acetanhydrid. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Nitrierungsreaktion sehr glatt im Reaktionsmedium Wasser verläuft.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrobenzimidazolon-(2) durch Umsetzung von Benzimidazolon-(2) mit Salpetersäure in einem flüssigen Medium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das flüssige Medium Wasser ist und die Nitrierung bei einer Temperatur von 20 - 100°C erfolgt.

Im folgenden werden bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung näher beschrieben, wobei Prozentangaben sich auf das Gewicht beziehen:

Die Konzentration der eingesetzten wäßrigen Salpetersäure soll zweckmäßig 10 % nicht unterschreiten, da sonst selbst bei Temperaturen in der Nähe von 100°C die Reaktion zu langsam verläuft. Arbeitet man bei einer Temperatur von etwa 80 - 85°C, so genügt eine Konzentration von 10 - 12 %, um ein vernünftiges Zeit-Umsatzverhältnis zu erhalten.

Arbeitet man an der Untergrenze des beanspruchten Temperaturbereiches, so ist eine Konzentration der Salpetersäure von mindestens 45 % erforderlich. Höhere Konzentrationen der Salpetersäure sind jedoch unzweckmäßig, da hierbei die
5 Bildung von höher nitrierten Produkten erfolgen kann. Außerdem steigt die Löslichkeit des Nitrobenzimidazolons im Reaktionsmedium, so daß nach Beendigung der Reaktion relativ viel Wasser zur vollständigen Ausfällung der Nitroverbindung zugesetzt werden muß.

10 Aus den genannten Gründen ist somit ein Konzentrationsbereich zwischen etwa 10 und 45 % bevorzugt, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 30 und 80°C liegt.

15 Das Molverhältnis von Salpetersäure zu Benzimidazolon läßt sich in relativ weiten Grenzen variieren. Da die Konzentration der Salpetersäure gegen Ende der Umsetzung 10 % nicht unterschreiten soll, damit die Nitrierung noch vollständig verläuft, wählt man das Molverhältnis zweckmäßig so,
20 daß es zwischen 2 und 4 Mol Salpetersäure pro Mol Benzimidazolon liegt.

Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Benzimidazolon unter Rühren in eine ca.
25 26 %ige Salpetersäure eingetragen. Die Nitrierung setzt bei etwa 30°C ein und wird bei etwa 35°C zu Ende geführt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß infolge der einheitlich verlaufenden Nitrierung die Mutterlauge wieder auf die Ausgangskonzentration aufgestärkt und neu eingesetzt werden kann. Durch diese Rückgewinnung der Salpetersäure ist es also nur erforderlich, die minimalen Verluste auszugleichen, die durch die
30 beim Isolieren anhaftende Mutterlauge entstehen. In der Bilanz ist somit praktisch nur ein Mol Salpetersäure pro Mol Benzimidazolon erforderlich. Damit entstehen auch keine Aufarbeitungsprobleme hinsichtlich der wäßrigen Salpetersäure, insbesondere keine Umweltbelastung.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Volumen- und Gewichtsteile stehen hierbei im Verhältnis von Kilogramm zu Liter; die Prozentangaben beziehen sich auch hier auf das Gewicht.

5

Beispiel 1

In einem Rührgefäß werden 600 Volumenteile Wasser vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren und Kühlen 150 Volumenteile techn. Salpetersäure (99 %ig, $d = 1,51$) zugegeben, so daß nun 750 Volumenteile einer 26 %igen Salpetersäure vorliegen ($d = 1,157$). Bei 25°C trägt man 180 Gewichtsteile Benzimidazolon in Form eines ca. 75 %igen wäßrigen Preßkuchens (entsprechend 134 Gewichtsteile = 1 Mol) ein. Die Temperatur soll dabei nicht über 35°C steigen. Die anfangs klare Lösung wird bald trüb und das 5-Nitrobenzimidazolon beginnt auszufallen. Nach Be-

10

15

20

25

endigung des Eintragens läßt man noch bei 35°C eine Stunde nachrühren. Dann wird mit 1000 Volumenteilen Wasser verdünnt und eine halbe Stunde weiter gerührt. Anschließend wird über eine säurefeste Nutsche abgesaugt, mit Wasser fast neutral gewaschen und die Nitroverbindung bei 105°C getrocknet.

25

Man erhält 173 Gewichtsteile 5-Nitrobenzimidazolon-(2), entsprechend 97 % Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Benzimidazolon, welches dünnschichtchromatographisch einheitlich ist und einen Schmelzpunkt von 308°C zeigt.

30

Beispiel 2

In einem Rührgefäß werden 840 Gewichtsteile Wasser vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren und Kühlen 161 Gewichtsteile einer 99 %igen technischen Salpetersäure (d = 1,51) zugegeben. Man erhält 1001 Gewichtsteile einer 16 %igen Salpetersäure. Die fertige Mischung wird auf 50°C erhitzt und unter Rühren 180 Gewichtsteile Benzimida-

35

zolon in Form eines ca. 75 %igen wäßrigen Preßkuchens (1 Mol) eingetragen. Die Reaktion wird so geführt, daß innerhalb von 2 Stunden die Nitrierung bei 50 - 75°C abläuft. Man erhitzt noch eine halbe Stunde auf 90°C, um
5 die Filtrierbarkeit des 5-Nitrobenzimidazolons-(2) zu verbessern, kühlt dann auf Raumtemperatur ab und saugt über eine säurefeste Nutsche ab. Die weitere Aufarbeitung entspricht dem Beispiel 1.
Die Ausbeute an Nitroverbindung liegt bei 96 %, bezogen
10 auf eingesetztes Benzimidazolon.

Beispiel 3

Die Mutterlauge (etwa 800 Gewichtsteile ca. 10 %ige wäßrige Salpetersäure) aus Beispiel 2 wird mit 65 Gewichts-
15 teilen einer 99 %igen Salpetersäure aufgestärkt und die Nitrierung gemäß Beispiel 2 durchgeführt.

Man erhält das 5-Nitrobenzimidazolon-(2) dünnschicht-
chromatographisch einheitlich in einer Ausbeute von 98 %,
20 bezogen auf eingesetztes Benzimidazolon.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Nitrobenzimidazol-(2) durch Umsetzung von Benzimidazol-(2) mit Salpetersäure in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium Wasser ist und die Nitrierung bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C erfolgt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 30 und 80°C liegt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salpetersäure 10 bis 45 Gewichtsprozent beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol Benzimidazol-(2) 2 bis 4 Mol Salpetersäure eingesetzt werden.
15
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge eines vorhergehenden Ansatzes mit Salpetersäure auf die ursprüngliche Konzentration aufgestärkt wird.
20